## LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION **ENGINE**

Publication number: JP2003165992 (A)

Publication date: Inventor(s):

2003-06-10 SHIRAHAMA SHINICHI; YAMADA YUKIHISA; KURIHARA

ISAO

Applicant(s):

NIPPON OIL CORP

Classification:

C10M101/02; C10M105/04; C10M133/16; C10M133/56; - international:

C10M101102; C10M105104; C10M133/16; C10M133/16; C10M137/02; C10M137/04; C10M137/10; C10M159/20; C10M159/22; C10M163/00; C10M167/00; C10M169/04; C10M10/04; C10M40/25; C10M101/00; C10M105/00; C10M133/00; C10M137/00; C10M159/00; C10M163/00; C10M167/00; C10M169/00; (IPC1-7): C10M169/04; C10M101/02; C10M105/04; C10M133/16; C10M133/56; C10M137/02; C10M107/04; C10M137/10; C10M159/20; C10M159/22; C10M10/04; C10M10/25

C10M163/00; C10M167/00; C10M169/04H

Application number: JP20020114713 20020417

Priority number(s): JP20020114713 20020417; JP20010286865 20010920

Abstract of JP 2003165992 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lubricating oil composition for an internal combustion engine excellent in wear-preventing performances and high-temperature cleaning performances though low-ash and particularly suitable for a diesel engine mounted with an apparatus for a post-treatment of exhaust gas.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP4185307 (B2) EP1437396 (A1)
US2004176260 (A1)

WO03027216 (A1)

CN1322103 (C)

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-165992 (P2003-165992A)

(43)公開日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FI						デーマコート*(参考)			
C 1 0 M 169/04		C1	OM 16	9/04		4H104					
101/02			10	1/02							
105/04	•										
133/16	•			13	3/16						
133/56				13	3/56						
	<b>審查</b>	請求	未開求	請求項	の数5	OL	(全川)	頁) 最	終頁に続く		
(21)出願番号	特願2002-114713(P2002-11471	13)	(71)	出願人	000004	444	***************************************				
		ļ			新日本	石油株	式会社				
(22) 出顧日	平成14年4月17日(2002.4.17)	ļ			東京都	港区西	新橋1丁目	3番12号	<del>}</del>		
			(72)	発明者	白浜	真一					
(31)優先権主張番号		35)			神奈川	県横浜	市中区干点	勒町8番地	日石三		
(32) 優先日	平成13年9月20日(2001.9.20)				菱株式	会社内					
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)	発明者	山田				•		
	•				神奈川	県横浜i	市中区千点	时8番地	日石三		
	i ta				菱株式:	会社内					
•	·		(74)	人理人	100103	285					
					弁理士	森田	順之	(外1名)			
	•										
								•	2 - 12		
		- 1			٠.	-		最終	修頁に続く		

# (54) 【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

# (57)【要約】

【課題】 低灰でありながら摩耗防止性能及び高温清浄 性能に優れ、特に排ガス後処理装置を装着したディーゼ ルエンジンに好適な内燃機関用潤滑油組成物を提供す

【解決手段】 鉱油及び/又は合成油からなる基油に (A) コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元素換算量で 0.08~0.40質量%、(B)金属系清浄剤を金属。 元素換算量で0.06~0.22質量%、(C)セカン ダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で 0.04~0.08質量%、(D)リン含有無灰摩耗防 止剤をリン元素換算量で0.01~0.04質量%配合 し、かつ組成物中の金属元素由来の硫酸灰分量が0.3 ~1. 0質量%であることを特徴とする内燃機関用潤滑 油組成物。更に(E)脂肪酸アミドが含まれていること も好ましい。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱油及び/又は合成油からなる基油に(A)コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元素換算量で0.08~0.40質量%、(B)金属系消浄剤を金属元素換算量で0.06~0.22質量%、(C)セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で0.04~0.08質量%、(D)リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で0.01~0.04質量%配合し、かつ組成物中の金属元素に由来する硫酸灰分量が0.3~1.0質量%であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項2】 鉱油及び/又は合成油からなる基油に(A)コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元素換算量で0.08~0.40質量%、(B)金属系清浄剤を金属元素換算量で0.06~0.22質量%、(C)セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で0.02~0.08質量%、(D)リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で0.01~0.04質量%、

(E)脂肪酸アミドを0.01~2.0質量%配合し、かつ組成物中の金属元素に由来する硫酸灰分量が0.3~1.0質量%であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項3】 前記(B)成分がアルカリ土類金属のサリシレートである請求項1又は2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項4】 前記(D)成分が、リン酸エステル又は そのアミン塩、及び亜リン酸エステル又はそのアミン塩 からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である 請求項1乃至3のいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑 油組成物。

【請求項5】 排ガス後処理装置を装着したディーゼル エンジンに使用される請求項1乃至4のいずれかの項に 記載の内燃機関用潤滑油組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】環境問題を背景に世界各国の排出ガス規制は年々厳しくなってきており、特にディーゼルエンジンからの排ガスについては、NO×や粒子状物質(SPM)の低減が急務となっている。従来からこれらの排ガスを低減させるために、ディーゼルエンジン 40には、例えば、高圧噴射、排ガス再循環システム(EGR)、酸化触媒、ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)、あるいはNO×吸蔵還元触媒などの排ガス低減手段の導入が検討されている。排ガス低減手段の中で、特に排ガス後処理装置の酸化触媒、NO×吸蔵還元触媒、及びDPFについては使用する潤滑油の組成によってその寿命が早まることが知られている。例えば、摩耗防止剤、あるいは酸化防止剤(過酸化物分解剤)として有効なジアルキルジチオリン酸亜鉛(以下、ZnDT 50、アストいう)を含む潤滑油を用いた場合には、ZnDT 50

P中の亜鉛分が燃焼過程において酸化物、或いはリン酸塩を形成し、触媒表面やフィルター内に堆積することで、これら排ガス後処理装置の浄化性能を損なう恐れがある。従って上記のような排ガス後処理装置を装着したエンジン用潤滑油にはZnDTPを添加しないか、使用してもその添加量を少量に抑えることが望ましい。また、金属系清浄剤についてもZnDTPと同様に硫酸塩や酸化物が灰分として堆積することにより上述した問題を生じやすい。

【0002】しかしながら、ディーゼルエンジン、特に EGRを装着したディーゼルエンジンにおいては、潤滑 油中にすすが多量に混入するため、潤滑油中のZnDT Pや金属系清浄剤の含有量を減少させると動弁系等の摩 耗の増大、ピストン清浄性の悪化が懸念される。従っ て、ZnDTPや金属系清浄剤の含有量を低減した場合 には、その低減に伴う清浄性や摩耗防止性の低下を補う ための新たな手段の検討が必要になる。なお、排ガス後 処理装置を装着したエンジン用の潤滑油組成物として は、硫酸灰分量を0.7質量%以下に抑えたディーゼル エンジン油組成物が提案されている(特開2000-2 56690号公報)。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ZnDTPや金属系清浄剤の配合量を低減した場合でも、高い摩耗防止性や高温清浄性を発揮し、特にすすが多量に混入する条件においても高い摩耗防止性を有する、排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに好適な低灰型ディーゼルエンジン油を提供することを目的とする。

# [0004]

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、ZnDT Pや金属系清浄剤の配合量を低減した場合でも摩耗防止 性や高温清浄性を維持できるディーゼルエンジン油を求 めて鋭意研究を重ねた結果、ZnDTP、金属系清浄剤 の配合量を減量する一方で、特定の無灰分散剤と、特定 のリン含有無灰摩耗防止剤、あるいはこれに更に脂肪酸 アミドとを特定量配合することで、すす混入下において も優れた摩耗防止性、高温清浄性を示す潤滑油組成物が 得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、鉱油および/または合成油からなる基油に(A)コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素濃度で0.08~0.40質量%、(B)金属系清浄剤を金属元素換算量で0.06~0.22質量%、(C)セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で0.04~0.08質量%、(D)リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で0.01~0.04質量%含有し、かつ組成物中の金属元素に由来する硫酸灰分量が0.3~1.0質量%であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物にある。

して有効なジアルキルジチオリン酸亜鉛(以下、ZnD 【0006】また本発明は、鉱油及び/又は合成油から TPという)を含む潤滑油を用いた場合には、ZnDT 50 なる基油に(A)コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元

素換算量で0.08~0.40質量%、(B)金属系清 浄剤を金属元素換算量で0.06~0.22質量%、

(C)セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で0.02~0.08質量%、(D)リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で0.01~0.04質量%、(E)脂肪酸アミドを0.01~2.0質量%配合し、かつ組成物中の金属元素に由来する硫酸灰分量が0.3~1.0質量%であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物にもある。

【0007】本発明の潤滑油組成物において、(B)成 10分は、アルカリ土類金属のサリシレートであることが好ましい。(D)成分は、リン酸エステルもしくはそのアミン塩、及び亜リン酸エステルもしくはそのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。また、本発明の潤滑油組成物は、排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに使用されることが好ましい。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明における潤滑油基油としては特に限定されるものではなく、通常、潤滑油組成物の基油として用いられるものであれば、鉱油系基油、合成系基油を問わず使用することができる。鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製、ワックス異性化等の処理を1つ以上行って精製したもの等が挙げられ、特に水素化分解処理や水素化精製処理あるいはワックス異性化処理が施されたもの等の各種の基油を用いることができる。

【0009】合成系基油としては、具体的には、アルキ 30 ルナフタレン、アルキルベンゼン、ポリブテン又はその水素化物: 1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリーα-オレフィン又はその水素化物: ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジオクチルセバケート等のジエステル: トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトールー2ーエチルへキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル及びこれらの混合物等が例示できる。中 40 でも、<math>1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリーα-オレフィン又はその水素化物が好ましい例として挙げられる。

【0010】潤滑油基油は、鉱油系基油又は合成系基油を単独あるいは混合して用いる以外に、2種類以上の鉱油系基油、あるいは2種類以上の合成系基油の混合物であっても差し支えない。また上記混合物における2種類以上の基油の混合比も特に限定されず任意に選ぶことができる。

【0011】潤滑油基油の全芳香族含有量には特に制限 50 であり、一方、その数平均分子量は3500以下である

はないが、15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは13質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。潤滑油基油の全芳香族含有量が15質量%を超える場合には、酸化安定性が劣るため好ましくない。一方、全芳香族含有量が2質量%未満の場合には、(A)~(D)成分が潤滑油基油に対し十分な溶解性が得られない場合があるので、全芳香族含有量は2質量%以上であることが好ましい。ここで全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分(aromatic fraction)含有量を意味し、通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が結合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が

【0012】潤滑油基油の動粘度は、特に制限はないが、100℃における動粘度は、2mm²/s以上であることが好ましく、より好ましくは3mm²/s以上であり、一方、その動粘度は、10mm²/s以下であることが好ましく、より好ましくは8mm²/s以下である。潤滑油基油の100℃における動粘度を2mm²/s以上とすることによって油膜形成が十分であり、潤滑性に優れ、また、高温条件下での基油の蒸発損失がより小さい組成物を得ることができる。一方、100℃における動粘度を10mm²/s以下とすることによって、流体抵抗が小さくなるため潤滑個所での摩擦抵抗のより小さい組成物を得ることができる。

【0013】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(A)コハク酸イミド系無灰分散剤としては、例えば、下記の一般式(1)で表されるモノイミド及び一般式(2)で表されるビスイミド及びこれらを有機酸やホウ酸で変性したものなどが例示できる。

# [0014]

含まれる。

【化1】

【0015】一般式(1)及び(2)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ個別にポリブテニル基を示し、m及びnは、それぞれ個別に2乃至5の整数を示す。上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表されるポリブテニル基の数平均分子量は、800以上であることが好ましく、更に好ましくは900以上であり、特に好ましくは1500以上であり、一方、その数平均分子量は3500以下である

ことが好ましく、より好ましくは2500以下である。 その数平均分子量が800未満である場合、清浄性が低 下しやすく、一方、その数平均分子量が3500を超え る場合には、低温流動性が低下しやすくなるためそれぞ れ好ましくない。また、優れたスラッジ抑制効果を得る ためには、m及びnは、それぞれ3又は4であることが

【0016】ポリプテニル基とは1-ブテンとイソブテ ンの混合物あるいは高純度のイソブテンを塩化アルミニ ウム系、フッ化ホウ素系等の触媒を用いて重合させて得 10 られるポリブテンから得られるものであり、微量のフッ 素分や塩素分が十分に除去されたものが特に好ましい。 コハク酸イミドの製法は特に制限はないが、例えば数平 均分子量800~3500の塩素化ポリブテン、好まし くは塩素やフッ素が十分に除去されたポリブテンを無水 マレイン酸と100~200℃で反応させて得られるポ リブテニルコハク酸をポリアミンと反応させることによ り得ることができる。ポリアミンとしてはジエチレント リアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペ ンタミン、及びペンタエチレンヘキサミンなどが挙げら れる。

【0017】ホウ酸変性コハク酸イミドの製造方法とし ては、例えば、特公昭42-8013号公報及び同42 -8014号公報、特開昭51-52381号公報、及 び特開昭51-130408号公報等に開示されている 方法等が挙げられる。具体的には例えば、アルコール類 やヘキサン、キシレン等の有機溶媒、軽質潤滑油基油等 にポリアミンとポリブテニルコハク酸(無水物)にホウ 酸、ホウ酸エステル、又はホウ酸塩等のホウ素化合物を 混合し、適当な条件で加熱処理することにより得ること ができる。なお、この様にして得られるホウ素変性コハ ク酸イミドのホウ素含有量は通常0.1~4.0質量% である。

【0018】本発明における(A)成分の含有量の下限 値は、組成物全量基準で窒素元素換算量で0.08質量 %であり、好ましくは0.10質量%、特に好ましくは 0.12質量%である。一方、その上限値は組成物全量 基準で窒素元素換算量で0.4質量%であり、好ましく は0.3質量%である。(A)成分の含有量が0.08 質量%未満である場合は、十分な高温清浄性が得られ ず、一方、0.4質量%を超える場合は低温流動性が悪 化しやすくなる。

【0019】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (B) 成分は金属系清浄剤である。金属系清浄剤として は、潤滑油に用いられる任意の金属系清浄剤が使用可能 であるが、具体的には例えば、アルカリ金属スルホネー ト又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属フ ェネート又はアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金 属サリシレート又はアルカリ土類金属サリシレート、ア ルカリ金属ホスホネート又はアルカリ土類金属ホスホネ 50

ート等の中から選ばれる1種以上のアルカリ金属又はア ルカリ土類金属系清浄剤が挙げられる。

【0020】アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土 類金属スルホネートとしては、分子量300~150 0、好ましくは400~700のアルキル芳香族化合物 をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族 スルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、 特にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム 等の塩であり、マグネシウム塩、カルシウム塩が好まし く用いられる。

【0021】上記アルキル芳香族スルホン酸としては、 具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等 が挙げられる。石油スルホン酸としては、一般に鉱油の 潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したも のやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガ 二一酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、 例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラント から副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル 化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル 基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あ るいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをス ルホン化したもの等が用いられる。またこれらのアルキ ル芳香族化合物をスルホン化する際のスルホン化剤とし ては、通常発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

【0022】アルカリ金属フェネート又はアルカリ土類 金属フェネートとしては、アルキルフェノール、アルキ ルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマン ニッヒ反応物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属 塩、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシ ウム等の塩が挙げられる。アルカリ金属フェネート、あ るいはアルカリ土類金属フェネートとしては、例えば下 記一般式(3)~(5)で表される化合物を挙げること ができる。

[0023]

【化2】

$$\begin{bmatrix} R^{11} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{bmatrix} M^{1}$$
 (3)

40 【0024】一般式(3)において、R11は、炭素数4 ~30、好ましくは6~18の直鎖又は分枝のアルキル 基を示し、M<sup>1</sup>はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を 示し、pは1又は2を示し、M<sup>1</sup>がアルカリ金属の場合 には、Pは1であり、M<sup>1</sup>がアルカリ土類金属の場合に、 は、pは2である。

[0025]

【化31

$$R^{13} \longrightarrow S_{\overline{X}} \longrightarrow R^{14} \qquad (4)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
O & M^{3} & O \\
R^{15} & CH_{2} & R^{16} & (5)
\end{array}$$

【0026】一般式(4)及び(5)において、R<sup>22</sup>、 R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>はそれぞれ個別に、炭素数4 ~30、好ましくは6~18の直鎖又は分枝のアルキル 基を示し、M<sup>2</sup>及びM<sup>3</sup>は、それぞれ個別にアルカリ土類 金属を示し、xは1または2を示す。

【0027】上記R11~R16で表されるアルキル基とし ては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル 基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウ ンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル 基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル 基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘン 20 イコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル 基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル 基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチ ル基等が挙げられる。これらは直鎖でも分枝でもよい。 これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級 アルキル基でもよい。上記アルカリ土類金属は、カルシ ウム、又はマグネシウムが好ましく、特にカルシウムが 好ましい。

【0028】アルカリ金属サリシレート又はアルカリ土 類金属サリシレートとしては、アルキルサリチル酸のア 30 ルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にナトリウ ム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の塩が挙げ られる。アルカリ金属サリシレート、あるいはアルカリ 土類金属サリシレートとしては、例えば、下記一般式 (6)で表される化合物を挙げることができる。

[0029]

【化4】

$$\begin{bmatrix} R^{17} & OH \\ CO_2 \end{bmatrix}_q M^4 \qquad (6)$$

【0030】―般式(6)において、R17は炭素数4~ 30、好ましくは6~18の直鎖又は分枝のアルキル基 を示し、M4はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示 し、qは、1又は2を示し、M4がアルカリ金属の場合 には、qは1であり、M<sup>4</sup>がアルカリ土類金属の場合に は、qは2である。

【0031】上記R17で表されるアルキル基としては、 具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプ

基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペン タデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタ デシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル 基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペン タコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタ コシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチル基等が挙 げられる。これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはま た1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基 でもよい。上記アルカリ土類金属は、カルシウム、又は 10 マグネシウムが好ましく、特にカルシウムが好ましい。 【0032】アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土 類金属スルホネート、アルカリ金属フェネート又はアル カリ土類金属フェネート及びアルカリ金属サリシレート 又はアルカリ土類金属サリシレートは、上記のアルキル 芳香族スルホン酸、アルキルフェノール、アルキルフェ ノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ 反応物、及びアルキルサリチル酸等を直接、アルカリ金 属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカ リ金属又はアルカリ土類金属の塩基と反応させることに より得ることができる。

【0033】本発明の潤滑油組成物においてはアルカリ 土類金属系清浄剤が好ましい。本発明では、上記のよう にして得られた中性(正塩)アルカリ土類金属スルホネ ート、中性(正塩)アルカリ土類金属フェネート及び中 性(正塩)アルカリ土類金属サリシレート以外にも、中 性アルカリ土類金属スルホネート。中性アルカリ十類金 属フェネート又は中性アルカリ土類金属サリシレートと 過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基を水 の存在下で加熱することにより得られる塩基性アルカリ 土類金属スルホネート、塩基性アルカリ土類金属フェネ ート及び塩基性アルカリ土類金属サリシレート、あるい は中性アルカリ土類金属スルホネート、中性アルカリナ 類金属フェネート又は中性アルカリ土類金属サリシレー トの存在下で、アルカリ土類金属の水酸化物と炭酸ガス 又はホウ酸とを反応させることにより得られる過塩基性 (超塩基性)アルカリ土類金属スルホネート、過塩基性 (超塩基性) アルカリ土類金属フェネート及び過塩基性 (超塩基性) アルカリ土類金属サリシレートも好ましく 使用することができる。

【0034】本発明においては、上記のアルカリ金属 塩、中性アルカリ土類金属塩、塩基性アルカリ土類金属 塩、過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属塩及びこれ らの混合物等を用いることができる。本発明で用いるア ルカリ金属系清浄剤又はアルカリ土類金属系清浄剤は、 通常全塩基価が0~500mgKOH/gのものを用い るが、特に優れた高温清浄性及び劣化後のすす混入下に おける摩耗防止性能を得るためには、全塩基価は、0~ 350mgKOH/gであることが好ましく、さらに好 ましくは140~200mgKOH/gである。なお、 チル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル 50 全塩基価は、JIS K2501 (1992) の「石油

製品及び潤滑油ー中和価試験方法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味する。

【0035】金属系清浄剤は、通常軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、一般的にその金属含有量が1.0~20質量%、好ましくは2.0~16質量%のものを用いることが好ましい。

【0036】本発明においては、(B)成分の含有量の下限値は組成物全量基準で金属元素換算量で0.06質量%であり、好ましくは0.08質量%である。一方、(B)成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で金属元素換算量で0.22質量%であり、好ましくは0.20質量%であり、さらに好ましくは0.18質量%、特に好ましくは0.14質量%である。(B)成分の含有量が0.06質量%未満の場合は摩耗防止性の維持が困難になり、一方、(B)成分の含有量が0.22質量%を超える場合は、排ガス後処理装置への灰分堆積量が増加する恐れがあるためそれぞれ好ましくない。本発明においては、高温清浄性及び摩耗防止性の維持に優れる点から、アルカリ土類金属サリシレートを使用することが

【0037】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (C)成分はセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛である。セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛として は、具体的に例えば、下記の一般式(7)で表される化 合物等が挙げられる。

【0038】 【化5】

特に好ましい。

【0039】一般式(7)において、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、及びR<sup>24</sup>は、それぞれ個別に炭素数が3~20の第2級アルキル基を示す。上記アルキル基の炭素数が3未満であると、耐摩耗性、酸化安定性が劣り、一方、炭素数が20を超えると、同様に耐摩耗性、酸化安定性が劣るためそれぞれ好ましくない。第2級アルキル基は、下記の一般式(8)で表される。

[0040]

【化6】

$$R^{25}$$
 CH— (8)

【0041】一般式(8)において、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は、それぞれ個別に炭素数 $1\sim18$ で、かつ $R^{25}$ と $R^{26}$ の合計炭素数が $2\sim19$ の直鎖又は分枝アルキル基を示す。上記 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ で示されるアルキル基としては、具体的には、それぞれ個別に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル

基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、及びヘキサデシル基等のアルキル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)を挙げることができる。第2級アルキル基の好ましい例としては、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、1,3-ジメチルブチル基等を挙げることができる。特に好ましくは、1,3-ジメチルブチル基である。上記のセカングリーアルキルジチオリン酸亜鉛は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0042】本発明においては、(C)成分の含有量の下限値は組成物全量基準でリン元素濃度換算で0.04質量%であり、好ましくは0.05質量%である。一方、その含有量の上限値は、組成物全量基準でリン元素 濃度換算で0.08質量%であり、好ましくは0.07質量%である。(C)成分の含有量が0.04質量%未満の場合は初期摩耗防止性ならびに摩耗防止性の維持が困難になり、一方、(C)成分の含有量が0.08質量%を超える場合は、排ガス後処理装置への灰分堆積量が増加する恐れがあるほか、高温清浄性能が悪化するためそれぞれ好ましくない。

【0043】上記(C)成分は、後述する(E)成分を 併用する場合、その含有量を低減することができる。そ の場合の(C)成分の含有量の下限値は、組成物全量基 準でリン元素濃度換算で0.02質量%、好ましくは 0.025質量%であり、一方、その上限値は、0.0 8質量%以下、さらには0.05質量%以下、さらには 0.04質量%以下、さらには0.035質量%以下で あっても摩耗防止性能を維持でき、かつ高温清浄性能に 30 優れた低灰分組成物を得ることができる。

【0044】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(D) 成分はリン含有無灰摩耗防止剤である。リン含有無灰摩耗防止剤としては、具体的に例えば、炭素数2~30、好ましくは6~20の炭化水素基を有するリン酸エステル類またはそのアミン塩、及び炭素数2~30、好ましくは6~20の炭化水素基を有する亜リン酸エステル類又はそのアミン塩を挙げることができ、これらを単独であるいは混合して用いることができる。

【0045】上記炭素数2~30の炭化水素基として 40 は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。上記アルキル基としては、具体的には、エチル基、プロビル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、デトラデシル基、及びオクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を挙げることができる。上 50 記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペン チル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等の 炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができ る。

11

【0046】上記アルキルシクロアルキル基としては、 具体的には、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロ ペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチル シクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチル シクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジ エチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジ メチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル 10 基、及びジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11 のアルキルシクロアルキル基(これらアルキル基のシク ロアルキル基への置換位置は任意である)を挙げること ができる。

【0047】上記アルケニル基としては、具体的には、 ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル 基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセ ニル基、ドデセニル基、及びオクタデセニル基等のアル ケニル基 (これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも よく、二重結合の位置も任意である)を挙げることがで 20 きる。

【0048】上記アリール基としては、具体的には、フ ェニル基、及びナフチル基等のアリール基を挙げること ができる。上記アルキルアリール基としては、具体的に は、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピ ルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル 基、及びヘキシルフェニル基等の炭素数7~12のアル キルアリール基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状 でもよく、またアリール基への置換位置も任意である) を挙げることができる。上記アリールアルキル基として は、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェ ニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル 基、及びフェニルヘキシル基等の炭素数7~12のアリ ールアルキル基 (これらアルキル基は直鎖状でも分枝状 でもよい)を挙げることができる。

【0049】本発明における(D)成分として好ましい (亜) リン酸エステルとしては、具体的には、モノプロ ピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペン チルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノペ プチルホスフェート、モノオクチルホスフェート等のリ ン酸モノアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分 枝状でもよい);モノフェニルホスフェート、モノクレ ジルホスフェート等のリン酸モノ(アルキル)アリール エステル;ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェ ート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェー ト、ジペプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート 等のリン酸ジアルキルエステル(アルキル基は直鎖状で も分枝状でもよい);ジフェニルホスフェート、ジクレ ジルホスフェート等のリン酸ジ(アルキル)アリールエ

ェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホス フェート、トリペプチルホスフェート、トリオクチルホ スフェート等のリン酸トリアルキルエステル(アルキル 基は直鎖状でも分枝状でもよい);トリフェニルホスフ ェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸トリ(ア ルキル) アリールエステル;

12

【0050】モノプロピルホスファイト、モノブチルホ スファイト、モノペンチルホスファイト、モノヘキシル ホスファイト、モノペプチルホスファイト、モノオクチ ルホスファイト等の亜リン酸モノアルキルエステル(ア ルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい);モノフェニル ホスファイト、モノクレジルホスファイト等の亜リン酸 モノ (アルキル) アリールエステル;ジプロピルホスフ ァイト、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイ ト、ジヘキシルホスファイト、ジペプチルホスファイ ト、ジオクチルホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエ ステル (アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい);ジ フェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト等の亜 リン酸ジ (アルキル) アリールエステル; トリプロピル・ ホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチル ホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリペプチ ルホスファイト、トリオクチルホスファイト等の亜リン・ 酸トリアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝 状でもよい);トリフェニルホスファイト、トリクレジ ルホスファイト等の亜リン酸トリ(アルキル)アリール エステル;及びこれらの混合物等が例示できる。

【0051】上述した(亜)リン酸エステル類のアミン 塩としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸 ジエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステ ル等に、アンモニアや炭素数1~20の炭化水素基又は 水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化 合物等の含窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素 の一部又は全部を中和した塩等が例示できる。

【0052】上記室素化合物としては、具体的には、ア ンモニア; モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノ プロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミ ン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオ クチルアミン、モノステアリルアミン、モノオレイルア ミン、モノプロペニルアミン、モノブテニルアミン、モ ノオクテニルアミン、モノオクタデセニルアミン、ジメ チルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メ チルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピ ルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、 プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルア ミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチ ルアミン等のアルキル又はアルケニルアミン(アルキル 基又はアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい);モ ノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロ パノールアミン、モノブタノールアミン、モノペンタノ ステル;トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフ 50 ールアミン、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノー

ルアミン、モノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、メタノールブタノールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン、ジールアミン(アルカノールをは直鎖状でも分枝状でもよい);およびこれらの混合物等が例示できる。

【0053】本発明では、具体的には、トリフェニルホスファイト、あるいはステアリルハイドロゲンホスファイトのオレイルアミン塩等が優れた摩耗防止性能及び高温清浄性能を維持できるため、特に好ましく用いられる。

【0054】これらの(D)成分は1種類あるいは2種類以上を任意に配合することができる。本発明の潤滑油組成物における(D)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準でリン元素換算量で0.01質量%であり、好ましくは0.015質量%であり、一方、その含有量の上限値は、組成物全量基準でリン元素換算量で0.04質量%であり、好ましくは0.035質量%である。

(D) 成分の含有量が0.01質量%未満の場合は初期 摩耗防止性ならびに摩耗防止性の維持が困難になり、一 方、(D) 成分の含有量が0.04質量%を超える場合 は、酸化安定性が著しく悪化することからそれぞれ好ま しくない。

【0055】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(E)成分は脂肪酸アミドであり、脂肪酸アミドにおけ 30 る脂肪酸としては、具体的に例えば、直鎖脂肪酸でも分枝脂肪酸でもよく、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、そのアルキル基又はアルケニル基の炭素数は6~30、好ましくは9~24、更に好ましくは12~20である。脂肪酸のアルキル基又はアルケニル基の炭素数が6未満の場合には溶解性が悪くなるほか、30を超える場合は摩耗防止性が低下するため、それぞれ好ましくない。

酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸、トリアコンテン酸等の不飽和脂肪酸(これら不飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である);等が挙げられる。

【0057】(E)成分の脂肪酸アミドとしては、具体的には例えば、上記脂肪酸やその酸塩化物をアンモニアや炭素数1~20の炭化水素基又は水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の窒素化合物を反応させて得られるアミド等が挙げられる。

【0058】この窒素化合物としては、具体的には、ア ンモニア; モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノ プロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミ ン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオ クチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、 ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピ ルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エ チルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルア ミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチ ルアミン、ジオクチルアミン等のアルキルアミン (アル キル基は直鎖状でも分枝状でもよい);モノメタノール アミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミ ン、モノブタノールアミン、モノペンタノールアミン、 モノヘキサノールアミン、モノヘプタノールアミン、モ ノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、ジメタ ノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジエタノ ールアミン、メタノールプロパノールアミン、エタノー ルプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メタノ ールブタノールアミン、エタノールブタノールアミン、 プロパノールブタノールアミン、ジブタノールアミン、 ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、ジヘプ タノールアミン、ジオクタノールアミン等のアルカノー ルアミン(アルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよ い):及びこれらの混合物等が例示できる。

【0059】本発明では、具体的には、ステアリン酸アミドやオレイン酸アミド等が初期摩耗防止性、摩耗防止性の維持性能に優れるため、特に好ましく用いられる。 【0060】本発明の内燃機関用潤滑油組成物には

(E)成分を使用することで(C)成分の含有量を低減することができる。(E)成分を含有させる場合のその含有量の下限値は、組成物全量基準で0.01質量%であり、好ましくは0.05質量%であり、一方、その含有量の上限値は、組成物全量基準で2.0質量%であり、好ましくは1.0質量%である。(E)成分の含有量が0.01質量%未満の場合は摩耗防止性の維持が困難になり、一方、(E)成分の含有量が2.0質量%を超える場合は、貯蔵安定性が悪化することからそれぞれ好ましくない。

【0061】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、金属元素に由来する硫酸灰分量が0.3~1.0質量%の範囲にある。硫酸灰分量の下限値は、好ましくは0.4質量%、更に好ましくは0.4質量%、更に好ましくは0.50質量%である。一方、硫酸灰分量の上限値は、好ましくは0.8質量%、更に好ましくは0.65質量%特に好ましくは0.6質量%である。硫酸灰分量の下限値が0.3質量%未満の場合は、前述したように摩耗防止性能を維持させることが困難であり、一方、硫酸灰分量が1.0質量%を超える場合には、排ガス後処理装 10置への灰分の堆積、特にDPFにおいては灰分による閉塞を生じるなどの好ましくない影響を及ぼす恐れがあることからそれぞれ好ましくない。

【0062】本発明の潤滑油組成物には本発明の目的が 損なわれない範囲で、必要に応じて(A)成分以外の無 灰分散剤、(C)成分及び(D)成分以外の摩耗防止 剤、(E)成分以外の摩擦調整剤、酸化防止剤、防錆 剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、及び消泡剤などを適宜 添加することができる。

【0063】(A)成分以外の無灰分散剤としては、炭 20 素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン及びその誘導体、炭素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0064】(C)成分及び(D)成分以外の摩耗防止 剤としては、例えば、分子中に硫黄原子を1~4個含有 するチオリン酸エステル類、分子中に硫黄原子を1~3 個含有するチオ亜リン酸エステル類及びこれらのアミン塩、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、ジチオカーバ 30 メート類及び硫化油脂類等の硫黄系化合物等が挙げられる。なお、プライマリージアルキルジチオリン酸亜鉛やジアリールジチオリン酸亜鉛を含有させても良いが、本発明において、ジチオリン酸亜鉛としては(C)成分の みからなることが好ましい。

【0065】(E)成分以外の摩擦調整剤としては、例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオリン酸モリブデン、炭素数6~30の炭化水素基を有する脂肪酸エステル、及び脂肪族アミン等が挙げられる。

【0066】酸化防止剤としては、例えば、各種フェノール系、アミン系、及び硫黄系化合物等が挙げられる。防錆剤としては、例えば、アルケニルコハク酸エステル、及び多価アルコールエステル等が挙げられる。抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、及びボリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤が挙げられる。金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンズイミダゾール系、ベンゾチアゾール系、及びチアジアゾール系化合物等が挙げられ

る。消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、及びポリアクリレートなどが挙げられる。

【0067】これらの添加剤を本発明の内燃機関用潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、(A)成分以外の無灰分散剤、(C)成分及び(D)成分以外の摩耗防止剤、(E)成分以外の摩擦調整剤、腐食防止剤、防錆剤、及び抗乳化剤ではそれぞれ0.01~5質量%、金属不活性化剤では0.005~1質量%、消泡剤では0.005~1質量%の範囲で通常選ばれる。

# [0068]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0069】(実施例1~7および比較例1~6)表1 に示す組成に従い、本発明の内燃機関用潤滑油組成物 (実施例1~7)及び比較のための内燃機関用潤滑油組 成物(比較例1~6)を調製した。そして以下に示す性 能評価試験にて評価した。評価試験結果を表1に示す。 【0070】高速四球試験

1) 初期潤滑油組成物 (新油) を用いた場合 得られた各潤滑油組成物に対してカーボンブラックを3 質量%配合し、ホモジナイザーにより25,000rpm、10分間攪拌分散させた。得られた各試験油を用いてASTM D417-82 (シェル高速四球摩耗試験) に準拠し、80℃、1800rpm、30kg、30分の条件で試験を行い、摩耗痕径を測定した。

【0071】2)劣化後の潤滑油組成物を用いた場合内燃機関用潤滑油酸化安定度試験(Indiana Stirring Oxidation Test JIS K-2514、以下、ISOTと略す。)に準拠し、各潤滑油組成物を165.5℃、24時間の条件で強制劣化させた後、各劣化油に対して上記と同様にカーボンブラックを3質量%配合して各劣化試験油を調製した。そして上記と同様に摩耗試験を実施し、摩耗痕径を測定した。

#### 【0072】(2)ホットチューブ試験

各潤滑油組成物の高温清浄性を小松製作所式ホットチューブ試験「HT-201」にて評価した。試験は、軟質ガラスチューブを純アルミニウム製灼熱ブロックで290℃に加熱し、このチューブに試験油を0.3m1/hr、空気10m1/分を連続16時間送入することにより行い、試験終了後、チューブを石油エーテルで洗浄し、内壁の汚れから高温清浄性を評価した。評点は無色透明(汚れ無し)を10点、黒色不透明を0点とし、この間を予め1刻みで作成した標準チューブを参照して0.5刻みで評価した。290℃において当該評点が6以上であれば清浄性に優れた潤滑油と判断される。【0073】

50 【表1】

灣清油組成物(各成分量:質量%)	実施例1	実施伊2	実施例3	実施例4	実施例5	実施到8	奥施例7	比較例1	比较例2	<b>比較例</b> 3	上载例4	比較例5	比較96
地 性	パランス	パランス	パランス	パランス	バランス	パランス	パランス	バランス	パランス	バランス	バランス	パランス	パランス
(A)コハク国イミド系毎灰分散剂 <sup>D</sup>	Q.B	8.0	8.0	8,0	8.0	8.0	8.0	80	AB	3.0	8.0	8.0	6.0
(N速度:質獎%)	0.13	0.13	0.13	6,13	0.13	0.13	0.13	0,13	0.13	0,05	0.13	0.13	0.13
(B)金属系濟浄剤													
Coサリシレート <sup>1)</sup>	20			20	2.0	2.0	2.0	0.7		2.0	20	2.0	2.0
Coスルポネート <sup>の</sup>	:	E.O	·					***************************************	0.3				
Caフェネート <sup>S</sup>			1.2						<del></del>				
(C)sec-アルキルジチオリン酸亜鉛 <sup>の</sup>	0.95	0.85	0.95	0.95	0.95	0.78	0.40	0.95	0.95	0.95	0.95		0.4
(P園頭:質量%)	880.0	0.058	0.088	0.068	0.088	0.050	0.028	0.008	0.088	0.068	0.068	0.000	0.029
(D)リン含有無反应耗防止剤	· ·								4.000		-0,505	4.750	- UUES
疎リン融エステル <sup>7</sup>				0.8									
亜リン酸エステルのアミン塩 <sup>4)</sup>	1,0	1.0	1.0		·	0.0	0.5	1.0	1.0	1.0		1.0	0.5
酸性リン酸エステルド			-		0.5			7.0			<del>  </del>		. 0.4
(P遠度:質量%)	0.025	0.025	0.025	0.024	0.031	0.015	0.013	0.025	0.025	0.025	0.0	0.025	0.013
(を)前防酸アミド104							. 0.3						0,010
その他の孟加剤(1)	2.5	2.8	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
Ca雞度(質量%)	0.12	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.04	0.04	D.12	0.12	0.12	0.12
Zn濃度(質量%) P濃度(質量%)	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.055	0.031	0.074	0.074	0.074	0.074	0.0	0.031
P. 政度(質量%)	0,083	0.093	0.093	0.092	0.099	0.065	0.041	0.093	0.093	0.093	0.068	0.025	0.041
(お量度) 対象の	0.18	0,18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18	D.18	0.10	0.17	0.18	0.17
或發咬分(質量%)	0.82	0.57	8.81	0.52	0.82	0.59	0.56	0.37	0.36	D.62	-0.52	0.49	0.55
(1) 高速四球試験													
取耗重径(新油)(mm)	0.35	0.35	0.38	0.38	0.35	0.35	0.36	0.34	D.34	0,34	0.71	0.67	0.68
學耗痕径(ISOT劣化油) (mm)	0.38	5.40	0.41	0,36	0.49	0.35	0.40	0.70	8,70	0.39	0.79	0.75	0.89
(2)ホットチューブは樹		<u> </u>											
評点(200°C、16h)	7.5	7.0	7.0	7:0	7.0	7.5	8.0	7,5	7.5	2.5	7.0	8,0	8.0

1) 水系化粧製鉱油(動助原4mm²/z(@100°C)、防皮指数120)
2) 水方条化精製鉱油(動助原4mm²/z(@100°C)、防皮指数120)
2) 水方系化精製鉱油(動助原4mm²/z(@100°C)、防皮指数120)
2) 水方系化に入わりプテニルコハク酸イミド(ピスタイプ、ポリプテニル基の数平均分子量1300、聖素合有量(.5質量%、水力素合有量(0.5変量%)
3) 皮酸カルシウム含有透塩基性カルシウムサリシレート(金塩基価: 126、カルシウム含有量12.5質量%, 硫酸灰分量18.7質量%)
4) 皮酸カルシウム含有透塩基性カルシウムフェネート(全塩基価: 126、カルシウム含有量12.5質量%, 硫酸灰分量(2.5質量%)
5) 皮酸カルシウム含有透塩基性カルシウムフェネート(全塩基価: 126、カルシウム含有量2.2質量%, 硫酸灰分量(42.5質量%)
6) ジアルキルジテオリン酸亜酸(亜鉛含する 12.6質量%, リン含有量7.2質量%, アルキル基: (コージメチルプチル基)
7)トリフェニルホスファイト(リン含有量3.0質量%)
8) ステアリルハイドロゲンホスファイトのオレイルアミン塩(リン含有量2.5質量%, 窒素含有量0.35質量%)
9) イソステアリルアシドホスフェート(リン含有量6.2質量%)
10) オレイン酸アミド(ヨウ素 個80~90)
11) フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ポリメタクリレート型粘度指数向上剤

通信性 经现金分类 医多种 医多种皮肤 化二甲基乙基

【0074】表1の結果から明らかなように、本発明の 内燃機関用潤滑油組成物 (実施例1~7)は、低灰分で ありながら優れた摩耗防止性能、高温清浄性能を示し、 特に摩耗防止性においては、潤滑油が劣化した後におい ても初期値と殆ど変化無く高い摩耗防止性能を示してい and the second of the second o

【0075】一方、比較例1及び2に見られるように、 (B) 成分の含有量が少なすぎる場合(本発明で規定す る範囲未満の場合)には、劣化後の潤滑油の摩耗防止性 30 能が低下する。比較例3に見られるように、(A) 成分 の含有量が少なすぎる場合(本発明で規定する範囲未満 の場合)には、充分な高温清浄性能を得ることができな い。比較例4、及び5に見られるように、それぞれ

(D)成分、あるいは(C)成分を含まない場合や、比\*

\*較例6に見られるように、(C)成分の含有量が少なす ぎる場合(本発明で規定する範囲未満の場合)には、充 分な摩耗防止性能を得ることができない。

### [0076]

【発明の効果】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、低 灰分でありながら優れた摩耗防止性、高温清浄性を有 し、特に初期及び劣化後においてもすす混入下における 優れた摩耗防止性能を有する。従って、本発明の内燃機 関用潤滑油組成物は、EGR、酸化触媒、NOx吸蔵環 元触媒、DPF等の排ガス後処理装置を装着したディー ゼルエンジン用に特に好ましく用いることができる他、 発電用、舶用ディーゼルエンジン、ガスエンジン、二輪 車、四輪車等のガソリンエンジン用の潤滑油等にも好ま しく用いることができる。

テーマコート'(参考)

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	
C 1 0 M 137/02		C 1 O M 137/02	
137/04		137/04	
137/10		137/10	Α
			В
159/20		159/20	
159/22		159/22	
// C10N 10:04		C 1 O N 10:04	
40:25		40:25	

(72) 発明者 栗原 功

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 菱株式会社内 F ターム(参考) 4H104 BA07A BE11C BF03C BH02C BH03C BH05C BH07C DA02A DB05C DB06C EA21C FA02

PA42